

7-15;13:52 ;谷山国際事務所
1999年 7月15日 13時25分 AGC知財部

US OBLON, SPIVAK, MA;03 3256 1350 # 3/ 9
NO. 4603 P. 2

010439129

WPI Acc No: 95-340446/199544

XRAM Acc No: C-5-150240

Target for anti reflection coatings, interference filters and polarising films - comprises titanium oxide and has specified resistivity at room temp. and oxygen content

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7233469	A	19950905	JP 9424420	A	19940222	C23C-014/34	199544 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9424420 A 19940222

Patent Details:

Patent	Kind	Lang	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7233469	A		6			

Abstract (Basic): JP 7233469 A

High refractive index film is made by sputtering process using an oxide sintered compact sputtering target contg. TiO_x ($x =$ over 1 to under 2), as a main component, in which the target has resistivity of up to 10 ohm.cm at room temp., and oxygen content of at least 35 wt. %.

USE - For reflection preventing coatings, interference filters, and polarising films.

Dwg. 0/0

Title Terms: TARGET; ANTI; REFLECT; COATING; INTERFERENCE; FILTER; POLARISE
; FILM; COMPRISE; TITANIUM; OXIDE; SPECIFIED; RESISTOR; ROOM; TEMPERATURE
; OXYGEN; CONTENT

Derwent Class: L03; M13

International Patent Class (Main): C23C-014/34

International Patent Class (Additional): C04B-035/46; C23C-014/08

File Segment: CPI

?LOGOFF

14jul99 04:36:51 User009630 Session D6080.2

\$2.91 0.114 DialUnits File352

\$3.87 1 Type(s) in Format 5

\$3.87 1 Types

\$6.78 Estimated cost File352

KINONET 0.016 Hrs.

\$6.78 Estimated cost this search

\$6.90 Estimated total session cost 0.152 DialUnits

Logoff: level 99.05.27 D 04:36:51

LOGOFF

* XISNET * :call cleared by request

please log in:

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233469

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34		A 8414-4K		
		N 8414-4K		
C 0 4 B 35/46				
C 2 3 C 14/08		E 8414-4K		
			C 0 4 B 35/ 46	C
			審査請求 未請求 請求項の数 7	OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-24420

(22) 出願日 平成6年(1994)2月22日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 光井 彰

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 尾山 卓司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 佐々木 健一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ターゲットとその製造方法および高屈折率膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 室温での比抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、酸素含有量が35重量%以上であるところの主成分が TiO_x ($1 < X < 2$) の酸化物焼結体スパッタリングターゲットとその製造方法および該ターゲットを用いた高屈折率膜の製造方法。

【効果】 本発明のターゲットを用いることにより、高屈折率の膜が高速度にしかも安定に生産できる。

(2)

特開平07-233469

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分が TiO_x ($1 < X < 2$)である酸化物焼結体の製造方法において、二酸化チタン粉末を非酸化雰囲気中でホットプレスして焼結することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

【請求項2】主成分が TiO_x である酸化物焼結体スパッタリングターゲットにおいて、室温での比抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、 X が $1 < X < 2$ の範囲であり、かつ、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

【請求項3】 TiO_x 以外の金属酸化物を50重量%未満を含むことを特徴とする請求項2の酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

【請求項4】前記金属酸化物が、クロム、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、珪素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項3の酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

【請求項5】主成分が TiO_x ($1 < X < 2$)である酸化物焼結体スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により高屈折率膜を形成する方法において、該ターゲットが、室温での比抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする高屈折率膜の形成方法。

【請求項6】前記ターゲットは TiO_x 以外の金属酸化物を50重量%未満を含むことを特徴とする請求項5の高屈折率膜の形成方法。

【請求項7】前記金属酸化物が、クロム、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、珪素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項6の高屈折率膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高屈折率を有する酸化物透明薄膜をスパッタリング法で形成する場合に用いるターゲット材とその製造方法、およびこのターゲット材を用いて高屈折率膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物薄膜の光学的な応用は、単層の熱線反射ガラスや反射防止膜から始まり、さらに特定の波長の光が選択的に反射あるいは透過するような分光特性が優れるように設計した多層膜系の反射防止コート、反射増加コート、干渉フィルター、偏光膜など多分野にわたっている。また、多層膜の一部に透明導電膜や金属、導電性セラミックス等の導電性や熱線反射などの各種機能をもった膜をはさむことにより、帯電防止や熱線反射、電磁波カットなどの機能をもたせた多層膜が検討されている。

【0003】多層膜の分光特性は各層の屈折率と膜厚をパラメータとして光学的設計するが、一般的に、高屈折率膜と低屈折率膜を組み合わせる用いる。優れた光学特性を実現するには、高屈折率膜と低屈折率膜の屈折率の差が大きい方がよく、高屈折率膜として二酸化チタン

($n=2.4$)、二酸化セリウム($n=2.3$)、三酸化ニオブ($n=2.1$)、五酸化タンタル($n=2.1$)などが知られている。また、低屈折率膜としては二酸化珪素($n=1.46$)、フッ化マグネシウム($n=1.38$)などが知られている。これらは、真空蒸着法や塗布法等で成膜できる。しかし、これらの成膜法は、大面積の基板上への均一な成膜は困難であり、建築用ガラスや自動車用ガラスあるいはCRTやフラットディスプレイ等の大面積基板が必要な場合にはスパッタリング法が用いられることが多い。さらに、スパッタリング法の中でも特に直流放電を利用したDCスパッタリング法が大面積の成膜には最適である。

【0004】高屈折率膜には、屈折率が高く、材料費も比較的安価な二酸化チタンが広く用いられているが、これをDCスパッタリング法で成膜する場合、導電性を有する金属Tiターゲットを酸素を含む雰囲気中でスパッタする、いわゆる反応性スパッタリングを用いているのが現状である。しかし、この方法で得られる二酸化チタン薄膜の成膜速度は極めて遅く、このため生産性が悪く、コストが高くつくということが製造上の大きな問題となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、二酸化チタンを主成分とした高屈折率の薄膜をDCスパッタリング法で形成する際に、従来有していた成膜速度が極めて遅く生産性が非常に悪いという欠点を解消しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、主成分が TiO_x である酸化物焼結体スパッタリングターゲットにおいて、室温での比抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、 X の範囲が $1 < X < 2$ であり、かつ、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲットとその製造方法を提供するものである。

【0007】本発明は、また、主成分が TiO_x ($1 < X < 2$)である酸化物焼結体スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により高屈折率膜を形成する方法において、該ターゲットが、室温での比抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする高屈折率膜の形成方法を提供するものである。

【0008】本発明のターゲットを用いて、アルゴン雰囲気中あるいはアルゴンと酸素の混合雰囲気中で $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr程度の真空中でスパッタリン

3

グすると均一な透明膜を高速度で成膜できる。より高速成膜を行うため雰囲気中の酸素分圧を低く調節したほうがよいが、本発明のターゲットを用いて透明な膜を作製するには、スパッタ雰囲気中に酸素の供給源となる若干の酸素あるいは水分が必要である。

【0009】しかし、本発明のターゲットを用いた場合、現実的にはスパッタリング装置中に真空ポンプで排出されずに残存した酸素や水分で透明膜を得るための酸素量は十分である。したがって、本発明のターゲットを用いた場合、導入ガスはアルゴンガスだけで十分透明な膜が得られる。

【0010】また、基板となる板ガラスがエアロックチャンバなどを通して連続的に供給され成膜を行うような量産に適した連続式のスパッタリング装置を用いる場合には、必要な酸素や水分はエアロックチャンバを通して供給され、たとえば、導入ガスがアルゴンのみであっても透明な膜が得られる。したがって、本発明のターゲットを用いることにより、スパッタ雰囲気中に反応スパッタリングでは必要である酸素ガスを導入しない、あるいは非常に少なくできるので、従来のTiターゲットを用いる反応スパッタリングと比較して、高い成膜速度が実現できる。

【0011】本発明のターゲットは、導電性を有しているためDCスパッタリング法を用いて成膜でき、大面積にわたり均一で透明な高屈折率の膜を高速度で成膜できる。もちろん、本発明のターゲットはRF（高周波）スパッタリング装置を用いて成膜できる。

【0012】本発明のターゲットの室温の比抵抗は、スパッタリング中の放電を安定に行うため、 $10\Omega\text{cm}$ 以下であることが好ましい。比抵抗が $10\Omega\text{cm}$ より大きいと放電が安定しないので好ましくない。酸化チタン

(TiO_x : $1 < x < 2$) 質のターゲットにおいて、ターゲット（焼結体）中の酸素含有量は35重量%以上であることが好ましい。35重量%より小さいと、透明膜を作製するために、雰囲気中の酸素分圧を高くする必要があり、成膜速度が低下するので好ましくない。

【0013】本発明のターゲットにおいて、上記の酸化チタンにチタン以外の金属酸化物を50重量%未満を加えることにより、高速成膜を維持したまま、屈折率や機械的、化学的特性などの膜質を改善できる。

【0014】特に、クロム、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、タンタルの酸化物は比較的高い屈折率を有しており、成膜速度も比較的速いので、これら酸化物を添加することにより、高い屈折率を維持したまま、より高速成膜を実現できる。また、珪素、アルミニウム、ホウ素の酸化物の添加することにより、ターゲットの機械的強度を高くできるため、より高い電力をスパッタ時に投入できるため、実質的にさらに高速の成膜を実現できる。

【0015】本発明のターゲットは、たとえば、酸化チタンを主成分とする

(3)

特開平07-233469

4

して作製できる。たとえば、酸化チタン質ターゲットの場合、二酸化チタン粉末をホットプレス（高温高压プレス）して焼結することにより、本発明のターゲットが形成される。この場合、粉末の粒径は $0.05\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ が適当である。なお、ホットプレスの雰囲気は非酸化雰囲気であり、のアルゴンや窒素がターゲット中の酸素含有量を調整できるので好ましい。また、さらにアルゴンや窒素に水素を添加しても差し支えない。

【0016】また、ホットプレスの条件は、特に限定されないが、温度としては、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ が特に好ましい、また、圧力としては $50\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ が好ましい。

【0017】また、たとえば、クロムを含む酸化チタンターゲットの場合、酸化クロム粉末と酸化チタン粉末をたとえばボールミルなどで混合して混合粉末を調製して、前記と同様のホットプレスすることにより本発明のターゲットが形成される。ターゲットはスパッタリング時の割れ等が起こりにくいように、銅製のバックングプレートにメタルボンディングしたほうがよい。

【0018】

【作用】本発明のターゲットは、酸化物で構成されているため、スパッタ雰囲気中に反応性スパッタリングでは必要である酸素ガスを導入しないあるいは非常に少なくしても透明膜が形成できる。このため成膜速度の低下の要因と考えられる酸素原子のターゲット表面上への付着を小さくできるので、成膜速度を速くできると考えられる。

【0019】また、酸素分圧が極めて少ない雰囲気中での焼結により、酸化物から雰囲気への酸素の移動が起こり、結果として、酸素欠陥を有する酸化物焼結体が得られ、こうした酸素欠陥を有する構造とすることにより酸化物でありながら導電性を有することとなり、大面積の成膜が可能なDCスパッタリング法が使用できる。

【0020】

【実施例】

【実施例1～7】市販されている高純度の TiO_2 粉末を準備し、カーボン製のホットプレス用型に充填し、アルゴン雰囲気中 $1100^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ で1時間保持の条件でホットプレスを行った。このときのホットプレス圧力は $50\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。得られた焼結体の密度、比抵抗を測定した。また、得られた焼結体をメノウ乳鉢で粉砕し、空気中で 1100°C に加熱し、その重量増加を測定した。この空気中での加熱後には粉末が完全に酸化した TiO_2 になっているとして、その重量増加分から、ホットプレス後の焼結体の酸素量を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0021】【実施例8～11および比較例1～2】また、 1200°C でホットプレスした焼結体を直径6インチ、厚さ5mmの寸法に機械加工し、ターゲットを作製

(4)

特開平07-233469

5

6

ボンドで接着して用いた。

【0022】 つぎに、このターゲットをマグネトロンスパッタリング装置に取り付けて、 TiO_2 膜の成膜を行った。このときの条件は投入電力：DC1kW、背圧： 1×10^{-5} Torr、スパッタリング圧力： 2×10^{-3} Torrで行った。スパッタガスには、アルゴンあるいはアルゴンと酸素の混合ガスを用いた。基板にはソーダライムガラスを用いた。また、基板に対するは意図的な加熱は特に行わなかった。膜厚はおよそ100nmとなるように行った。スパッタ中の放電はきわめて安定しておりDCスパッタリングでも安定して成膜ができた。

【0023】 成膜後、膜厚を触針式の膜厚測定装置を用いて測定した。さらに、エリプソメーターで膜の屈折率を測定した。このとき、用いた光の波長は633nmである。表2に、成膜速度および膜の屈折率を示す。また、得られた膜はすべて透明で膜の光吸収は無かった。

【0024】 表2には、比較例として、一般的な金属Tiターゲットおよび一酸化チタン(TiO)ターゲットを用いて、同様のスパッタリング成膜を行った。ただ、このときのスパッタガスはアルゴンと酸素の混合ガスを用い、酸素の割合は20~30体積%とした。Tiターゲットの場合、酸素が30%より低いと膜は吸収性となり、透明な膜を得るには酸素が30%以上必要であった。また、 TiO ターゲットの場合、酸素が20%より低いと膜は吸収性となり、透明な膜を得るには酸素が20%以上必要であった。したがって、透明膜が得られ、Tiターゲットを用いた場合では、もっとも成膜速度の速い酸素割合30%の場合を選び、また、 TiO ターゲットを用いた場合では、もっとも成膜速度の速い酸素割合20%の場合を選び行った。

【0025】 表1、表2の結果から明らかなように、本発明のターゲットを用いることにより高屈折率を有する透明な TiO_2 膜が高速度で成膜できた。

【0026】 【実施例12~16】 市販されている高純度の TiO_2 粉末と添加物として Cr_2O_3 粉末、 CeO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末、を準備し、 Cr_2O_3 粉末、 CeO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末がそれぞれ20重量

%、また Al_2O_3 粉末、 SiO_2 粉末がそれぞれ5重量%になるように、 TiO_2 粉末とボールミルで混合した。これら3種類の混合粉末をカーボン製のホットプレス用型に充填し、アルゴン雰囲気中1200℃で1時間保持の条件でホットプレスを行った。このときのホットプレス圧力は50kg/cm²とした。得られた焼結体の密度、比抵抗を測定した。これらの結果を表3に示す。

【0027】 また、それぞれの焼結体を直径6インチ、厚さ5mmの寸法に機械加工し、ターゲットを作製した。ターゲットは銅製のバックングプレートにメタルボンドで接着して用いた。

【0028】 また、これらのターゲットとなる焼結体の一部を酸溶解あるいはアルカリ溶融して、水溶液を調製し、ICP装置で焼結体の組成を分析した結果、混合粉末の仕込組成と焼結体の組成はほぼ一致していることを確認している。

【0029】 【実施例17~31】 つぎに、このターゲットをマグネトロンスパッタリング装置に取り付けて、 TiO_2 膜の成膜を行った。このときの条件は投入電力：DC1kW、背圧： 1×10^{-5} Torr、スパッタリング圧力： 2×10^{-3} Torrで行った。スパッタガスには、アルゴンあるいはアルゴンと酸素の混合ガスを用いた。基板にはソーダライムガラスを用いた。また、基板は意図的な加熱は特に行わなかった。膜厚はおよそ100nmとなるように行った。スパッタ中の放電はきわめて安定しておりDCスパッタリングでも安定して成膜ができた。成膜後、膜厚を触針式の膜厚測定装置を用いて測定した。さらに、エリプソメーターで膜の屈折率を測定した。表4に、成膜速度および膜の屈折率を示す。また、得られた膜はすべて透明で膜の光吸収は無かった。

【0030】 表3、表4の結果から明らかなように、本発明のターゲットを用いることにより高屈折率を有する透明な TiO_2 膜が高速度で成膜できた。

【0031】

【表1】

(5)

特開平07-233469

7

8

実施例	ホットプレス 温度 (℃)	焼結体 の密度 (g/cc)	焼結体の 比抵抗 (Ω cm)	焼結体の 酸素含有量 (wt %)
1	1100	3.90	0.35	39.9
2	1150	4.01	0.24	39.9
3	1200	4.10	0.15	39.8
4	1250	4.12	0.14	39.5
5	1300	4.14	0.12	39.0
6	1350	4.17	0.12	38.5
7	1400	4.17	0.12	38.0

【0032】

* * 【表2】

	ターゲット	スパッタガス 酸素割合 (%)	成膜速度 (nm/min)	屈折率
実施例8	TiO ₂	0	50	2.4
実施例9	TiO ₂	10	25	2.4
実施例10	TiO ₂	20	20	2.4
実施例11	TiO ₂	30	10	2.4
比較例1	Ti	30	6	2.4
比較例2	TiO	20	7	2.4

【0033】

* * 【表3】

実施例	添加物	添加物 添加量 (wt %)	焼結体 の密度 (g/cc)	焼結体の 比抵抗 (Ω cm)
12	Cr ₂ O ₃	20	4.40	0.53
13	CeO ₂	20	4.45	0.65
14	Nb ₂ O ₅	20	4.38	0.37
15	Al ₂ O ₃	5	4.05	0.20
16	SiO ₂	5	4.08	0.18

【0034】

40 【表4】

(6)

特開平07-233469

9

10

	ターゲット		膜		
	添加物	添加物 添加量 (wt %)	スパッタガス 酸素割合 (%)	成膜速度 (nm/min)	屈折率
17	Cr ₂ O ₃	20	0	60	2.4
18	Cr ₂ O ₃	20	10	30	2.4
19	Cr ₂ O ₃	20	20	20	2.4
20	CeO ₂	20	0	55	2.4
21	CeO ₂	20	10	25	2.4
22	CeO ₂	20	20	15	2.4
23	Nb ₂ O ₅	20	0	60	2.4
24	Nb ₂ O ₅	20	10	30	2.4
25	Nb ₂ O ₅	20	20	20	2.4
26	Al ₂ O ₃	5	0	50	2.4
27	Al ₂ O ₃	5	10	25	2.4
28	Al ₂ O ₃	5	20	20	2.4
29	SiO ₂	5	0	50	2.4
30	SiO ₂	5	10	25	2.4
31	SiO ₂	5	20	20	2.4

【0035】

【発明の効果】上記のことから明らかなように、本発明のスパッタリングターゲットを用いることにより、高屈折率を有する透明膜をDCスパッタリング法において、高速度に成膜できる。また、本発明のターゲットはスパ

ッタ雰囲気中の酸素分圧を少なくできるのでアーキング等の異常放電を少なくできるという効果も有する。したがって、本発明のターゲットを用いることにより、高屈折率の膜が高速度にしかも安定に生産できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C23C 14/08

識別記号

庁内整理番号

K 8414-4K

F I

技術表示箇所

JP-A-7-233469

Publication date: September 5, 1995

Application No. JP-6-24420

Filing Date: February 22, 1994

Applicants: Asahi Glass Company Ltd.

Inventors: Akira Mitsui, Takuji Oyama and Kenichi Sasaki

Agent: Kenji Senmyo, Patent Attorney

TITLE OF THE INVENTION

TARGET, METHOD FOR ITS PRODUCTION, AND METHOD FOR PRODUCING A
HIGH REFRACTIVE INDEX FILM

ABSTRACT

Construction: An oxide sintered compact sputtering target containing TiO_x ($1 < X < 2$) as a main component, which has a resistivity of at most $10 \Omega\text{cm}$ at room temperature and an oxygen content of at least 35 wt%, a method for its production, and a method for producing a high refractive index film employing the target.

Effects: By employing the target of the present invention, a film having a high refractive index can be produced constantly at a high speed.

CLAIMS:

1. A method for producing an oxide sintered compact containing TiO_x ($1 < X < 2$) as its main component, characterized by hot pressing a titanium dioxide powder in a non-oxidizing atmosphere for sintering.
2. An oxide sintered compact sputtering target containing TiO_x as a main component, characterized in that the resistivity at room temperature is at most $10 \Omega\text{cm}$, X is within a range of $1 < X < 2$, and the oxygen content is at least 35 wt%.
3. The oxide sintered compact sputtering target according to Claim 2, characterized in that it contains less than 50 wt% of a metal oxide other than TiO_x .

4. The oxide sintered compact sputtering target according to Claim 3, characterized in that the above metal oxide is at least one oxide selected from the group consisting of chromium, cerium, zirconium, yttrium, niobium, tantalum, silicon, aluminum and boron.
5. A method for forming a high refractive index film by a sputtering process employing an oxide sintered compact sputtering target containing TiO_x ($1 < X < 2$) as a main component, characterized in that said target has a resistivity of at most $10 \Omega\text{cm}$ at room temperature and an oxygen content of at least 35 wt%.
6. The method for forming a high refractive index film according to Claim 5, characterized in that the above target contains less than 50 wt% of a metal oxide other than TiO_x .
7. The method for forming a high refractive index film according to Claim 6, characterized in that the above metal oxide is at least one oxide selected from the group consisting of chromium, cerium, zirconium, yttrium, niobium, tantalum, silicon, aluminum and boron.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

FIELD OF INDUSTRIAL APPLICATION

The present invention relates to a target material to be used when an oxide transparent thin film having a high refractive index is to be formed by a sputtering process, a method for its production, and a method for forming a high refractive index film by using such a target material.

PRIOR ART

Optical applications of oxide thin films started from single layered heat reflecting glass and anti-reflective films and have extended to many fields including, for example, anti-reflective coatings, reflection-increasing coatings, interference filters and polarizing films, of a multilayer film type designed to be excellent in the spectral characteristics so that lights of certain specific wavelengths are selectively reflected or transmitted. Further, a study is being made on a multilayer film having a function such as an antistatic, heat-reflecting or electromagnetic wavecutting function imparted by inserting films having various functions such as electrical conductivity or heat reflection,

such as transparent conductive films, metals or conductive ceramics, as parts of the multilayer films.

The spectral characteristics of a multilayer film are optically designed by using refractive indices and thicknesses of the respective layers as parameters, and it is common to employ a high refractive index film and a low refractive index film in combination. To realize excellent optical characteristics, the larger the difference between the refractive index of the high refractive index film and the refractive index of the low refractive index film, the better. As the high refractive index film, titanium dioxide ($n=2.4$), cerium dioxide ($n=2.3$), niobium trioxide ($n=2.1$) or tantalum pentoxide ($n=2.1$) is, for example, known. As the low refractive index film, silicon dioxide ($n=1.46$) or magnesium fluoride ($n=1.38$) is, for example, known. These films can be formed, for example, by a vacuum vapor deposition method or a coating method. However, by such film forming methods, it is difficult to form a uniform film over a substrate having a large surface area, and a sputtering process is used in many cases where a substrate with a large surface area is required, such as glass for building, glass for automobiles, CRT or a flat display panel. Among sputtering processes, a DC sputtering process employing direct current discharge is most preferred for forming a film with a large area.

For a high refractive index film, titanium dioxide is widely used which has a high refractive index and of which the material cost is relatively inexpensive. However, when it is formed into a film by a DC sputtering process, it is common to employ so-called reactive sputtering wherein a metal Ti target having electrical conductivity is sputtered in an atmosphere containing oxygen. However, by this method, the film-forming rate for a titanium dioxide thin film is very slow, whereby the productivity is poor, and the cost is high, which have been a serious problem in the production.

PROBLEM TO BE SOLVED BY THE PRESENT INVENTION

The object of the present invention is to overcome the conventional drawback that when a thin film having a high refractive index containing titanium

dioxide as a main component, is to be formed by a DC sputtering process, the film-forming rate is very slow, and the productivity is very poor.

MEANS TO SOLVE THE PROBLEM

The present invention has been made to solve the above mentioned problem and provides an oxide sintered compact sputtering target containing TiO_x as a main component, characterized in that the resistivity is at most $10 \Omega\text{cm}$ at room temperature, x is within a range of $1 < x < 2$, and the oxygen content is at least 35 wt%, and a method for its production.

The present invention also provides a method for forming a high refractive index film by a sputtering process employing the oxide sintered compact sputtering target containing TiO_x ($1 < x < 2$) as a main component, characterized in that said target has a resistivity of at most $10 \Omega\text{cm}$ at room temperature and an oxygen content of at least 35 wt%.

If sputtering is carried out by means of the target of the present invention in an argon atmosphere or in a mixed atmosphere of argon and oxygen under vacuum at a level of from 1×10^{-3} to 1×10^{-2} Torr, a uniform transparent film can be formed at a high rate. The oxygen partial pressure in the atmosphere should better be adjusted to be low, so that film forming can be carried out at a higher rate. However, to prepare a transparent film using the target of the present invention, a certain amount of oxygen or moisture is required which will be a source for supplying oxygen into the sputtering atmosphere.

However, when the target of the present invention is employed, the amount of oxygen required to obtain a transparent film, is sufficient with the moisture or oxygen remaining in the sputtering apparatus without being removed by a vacuum pump. Accordingly, when the target of the present invention is employed, a sufficiently transparent film can be obtained by using only argon gas as the gas supplied.

Further, in a case where a sputtering apparatus of a continuous system suitable for mass production is employed such that a plate glass as a substrate is

continuously supplied through an air lock chamber for film forming, the necessary oxygen or moisture is supplied through the air lock chamber, and a transparent film can be obtained even if the introduced gas is composed solely of argon. Accordingly, by employing the target of the present invention, it is possible to introduce no oxygen or a very small amount of oxygen gas required for reactive sputtering into the sputtering atmosphere, whereby a high film-forming rate can be realized as compared with reactive sputtering employing a conventional Ti target.

The target of the present invention has electrical conductivity, whereby film forming can be carried out by a DC sputtering method, and a uniform transparent high refractive index film over a large area can be formed at a high rate. Of course, with the target of the present invention, film forming can be carried out by means of a RF (radio frequency) sputtering apparatus.

The resistivity at room temperature of the target of the present invention is preferably at most 10 Ωcm , so that the discharge during sputtering can be carried out constantly. If the resistivity is larger than 10 Ωcm , the discharge tends to be unstable, such being undesirable. In the target of titanium oxide (TiO_x : $1 < x < 2$), the oxygen content in the target (sintered compact) is preferably at least 35 wt%. If the oxygen content is smaller than 35 wt%, it will be necessary to increase the oxygen partial pressure in the atmosphere in order to prepare a transparent film, whereby the film-forming rate tends to decrease, such being undesirable.

In the target of the present invention, by adding less than 50 wt% of a metal oxide other than titanium, to the above titanium oxide, it is possible to improve the quality of the film such as a refractive index or mechanical or chemical properties while maintaining the high film-forming rate.

Especially, an oxide of chromium, cerium, zirconium, yttrium, niobium or tantalum has a relatively high refractive index, and the film-forming rate is relatively high. Accordingly, by adding an oxide of such element, a higher film forming rate can be obtained while maintaining a high refractive index. Further, by adding an oxide of

silicon, aluminum or boron, it is possible to increase the mechanical strength of the target, and accordingly, a higher electric power can be applied during sputtering, and a substantially higher rate of film forming can be realized.

The target of the present invention can be prepared, for example, as follows. For example, in the case of a titanium oxide target, a titanium dioxide powder is hot pressed (pressed at a high temperature under high pressure) for sintering, whereby the target of the present invention can be formed. In such a case, the particle size of the powder is preferably from 0.05 μm to 40 μm . Further, the atmosphere for the hot pressing is a non-oxidizing atmosphere, and argon or nitrogen is preferred, since the oxygen content in the target can thereby be adjusted. Further, hydrogen may be added to the argon or nitrogen.

The conditions for the hot pressing are not particularly limited. However, the temperature is preferably from 1,000 to 1,300°C, particularly preferably from 1,150 to 1,200°C. The pressure is preferably from 50 to 100 kg/cm².

Further, for example, in the case of a titanium oxide target containing chromium, a chromium oxide powder and a titanium oxide powder are mixed, for example, by a ball mill to prepare a powder mixture, which is hot pressed in the same manner as described above, to obtain a target of the present invention. The target should better be metal-bonded to a backing plate made of copper, so that it will not undergo cracking or the like during the sputtering.

EFFECT:

The target of the present invention is composed of an oxide, whereby a transparent film can be formed even when an oxygen gas required for reactive sputtering may not be introduced or may be introduced in a very small amount into the sputtering atmosphere. Accordingly, it is believed that deposition on the target surface of oxygen atoms, which is considered to be a factor for decreasing the film forming rate, can be minimized, whereby the film-forming rate can be increased.

Further, by the sintering in an atmosphere in which the oxygen partial pressure is very low, transfer of oxygen from the oxide to the atmosphere takes place, and as a result, an oxide sintered compact having oxygen deficiency can be obtained. By virtue of the structure having such oxygen deficiency, the sintered compact has electrical conductivity even if it is an oxide, whereby a DC sputtering method can be used which is capable of forming a film over a large area.

EXAMPLES

Examples 1 to 7

A commercially available highly pure TiO_2 powder was filled into a hot press mold made of carbon and subjected to hot pressing in an argon atmosphere at from $1,100^\circ\text{C}$ to $1,400^\circ\text{C}$ for one hour. The hot pressing pressure at that time was 50 kg/cm^2 . The density and the resistivity of the obtained sintered compact were measured. Further, the obtained sintered compact was pulverized in an agate mortar and heated in air to $1,100^\circ\text{C}$, whereby the weight increase was measured. On the assumption that after the heating in air, the powder is in the form of completely oxidized TiO_2 , the amount of oxygen in the sintered compact after hot pressing, was determined from the weight increase. These results are shown in Table 1.

Examples 8 to 11 and Comparative Examples 1 and 2

Further, a sintered compact hot pressed at $1,200^\circ\text{C}$, was mechanically processed to a dimension of 6 inches in diameter and 5 mm in thickness to obtain a target. The target was used as bonded to a backing plate made of copper by a metal bond. Then, this target was mounted on a magnetron sputtering apparatus, and formation of a TiO_2 film was carried out. The conditions at that time were such that the supplied power: DC 1kw, the back pressure: 1×10^{-5} Torr, and the sputtering pressure: 2×10^{-3} Torr. As the sputtering gas, argon or a gas mixture of argon and oxygen, was used. As the substrate, soda lime glass was employed. Further, no intentional heating was applied to the substrate. The sputtering was carried out so that the film thickness became about

100 nm. The discharge during the sputtering was extremely stable, and film forming was carried out constantly even by the DC sputtering.

After the film formation, the film thickness was measured by means of a tracer type film thickness measuring apparatus. Further, the refractive index of the film was measured by an ellipsometer. Here, the wavelength of light employed was 633 nm. The film forming rate and the refractive index of the film are shown in a Table 2. Further, all the obtained films were transparent, and there was no light absorption by the films.

In Table 2, Comparative Examples are used in which film forming by sputtering was carried out in the same manner by using a common metal Ti target and a titanium monoxide (TiO) target. However, at that time, a gas mixture of argon and oxygen, was used as the sputtering gas, and the proportion of oxygen was from 20 to 30 vol%. In the case of the Ti target, when the oxygen was lower than 30%, the resulting film became absorptive, and in order to obtain a transparent film, oxygen was required to be at least 30%. Further, in the case of the TiO target, if oxygen was lower than 20%, the film became absorptive, and in order to obtain a transparent film, oxygen was required to be at least 20%. Accordingly, sputtering was carried out by selecting an oxygen content of 30% where the film-forming rate is highest in the case of the Ti target or an oxygen content of 20% where the film forming rate is highest in the case of a TiO target, and where the transparent film can be obtained.

As evident from the results of Tables 1 and 2, by using the targets of the present invention, transparent TiO_2 films having high refractive indices were formed at high rates.

Examples 12 to 16

A commercially available highly pure TiO_2 powder and, as an additive, a Cr_2O_3 powder, a CeO_2 powder, or a Nb_2O_5 powder, were prepared, and the additive and the TiO_2 powder were mixed in a ball mill so that the Cr_2O_3 powder, the CeO_2 powder or the Nb_2O_5 powder became 20 wt%, or an Al_2O_3 powder or a SiO_2 powder became 5 wt%.

These three types of powder mixtures were filled into hot pressing molds made of carbon and subjected to hot pressing in an argon atmosphere at 1,200°C for one hour. The pressing pressure at that time was 50 kg/cm². The densities and the resistivities of the obtained sintered compacts were measured. The results are shown in Table 3.

Further, each sintered compact was mechanically processed into a dimension of 6 inches in diameter and 5 mm in thickness to obtain a target. The target was used as bonded to a backing plate made of copper by metal bond. Further, a part of each of the sintered compacts constituting these targets, was subjected to acid dissolution or alkali fusion to prepare an aqueous solution, whereby the composition of the sintered compact was analyzed by ICP apparatus. As a result, it was confirmed that the composition of the charged mixture agrees substantially to the composition of the sintered compact.

Examples 17 to 31

Then, this target was mounted on a magnetron sputtering apparatus, and formation of a TiO₂ film was carried out. The conditions at that time were such that the applied power: DC 1kW, back pressure: 1×10^{-5} Torr, and the sputtering pressure: 2×10^{-3} Torr. As the sputtering gas, argon or a gas mixture of argon and oxygen was used. As the substrate, soda lime glass was used. Further, no intentional heating was applied to the substrate. The sputtering was carried out so that the film thickness became about 100 nm. The discharge was stable even during the sputtering, and film formation was carried out constantly even by the DC sputtering. After the film formation, the film thickness was measured by a tracer type film thickness measuring apparatus. Further, the refractive index was measured by means of an ellipsometer. The film forming rate and the refractive index of the film are shown in Table 4. Further, all the obtained films were transparent, and there was no light absorption by the films.

As is evident from the results of Tables 3 and 4, transparent TiO₂ films were formed at high rates by employing the targets of the present invention.

Table 1

Example No.	Hot pressing temperature (°C)	Density of sintered compact (g/cc)	Resistivity of sintered compact (Ωcm)	Oxygen content of sintered compact (wt%)
1	1100	3.90	0.35	39.9
2	1150	4.01	0.24	39.9
3	1200	4.10	0.15	39.8
4	1250	4.12	0.14	39.5
5	1300	4.14	0.12	39.0
6	1350	4.17	0.12	38.5
7	1400	4.17	0.12	38.0

Table 2

	Target	Oxygen content in the sputtering gas (%)	Film-forming rate (nm/min)	Refractive index
Example 8	TiO _x	0	50	2.4
Example 9	TiO _x	10	25	2.4
Example 10	TiO _x	20	20	2.4
Example 11	TiO _x	30	10	2.4
Comparative Example 1	Ti	30	6	2.4
Comparative Example 2	TiO	20	7	2.4

Table 3

Example No.	Additive	Amount of additive (wt%)	Density of sintered compact (g/cc)	Resistivity of sintered compact (Ωcm)
12	Cr_2O_3	20	4.40	0.53
13	CeO_2	20	4.45	0.65
14	Nb_2O_5	20	4.38	0.37
15	Al_2O_3	5	4.05	0.20
16	SiO_2	5	4.08	0.18

Table 4

	Target		Film		
	Additive	Amount of additive (wt%)	Oxygen content in sputtering gas (%)	Film forming rate (nm/min)	Refractive index
17	Cr_2O_3	20	0	60	2.4
18	Cr_2O_3	20	10	30	2.4
19	Cr_2O_3	20	20	20	2.4
20	CeO_2	20	0	55	2.4
21	CeO_2	20	10	25	2.4
22	CeO_2	20	20	15	2.4
23	Nb_2O_5	20	0	60	2.4
24	Nb_2O_5	20	10	30	2.4
25	Nb_2O_5	20	20	20	2.4
26	Al_2O_3	5	0	50	2.4
27	Al_2O_3	5	10	25	2.4
28	Al_2O_3	5	20	20	2.4
29	SiO_2	5	0	50	2.4
30	SiO_2	5	10	25	2.4
31	SiO_2	5	20	20	2.4

The effects of the invention

As is evident from the foregoing, by employing the sputtering target of the present invention, it is possible to form a transparent film having a high refractive index at a high rate by a DC sputtering method. Further, with the target of the present invention, the oxygen partial pressure in the sputtering atmosphere can be made low, whereby there will be an effect that abnormal discharge such as arcing can be minimized. Accordingly, by using the target of the present invention, a film having a high refractive index can be produced at a high rate and constantly.